

L14 ANSWER 2 OF 14 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

AN 1993:602987 CAPLUS

DN 119:202987

TI Preparation of lower aliphatic alcohol mixtures from synthesis gas

IN Kotowski, Włodzimierz; Gorski, Ryszard; Klimiec, Jacek

PA Instytut Ciekłej Syntezy Organicznej "Blachownia", Pol.

SO Pol., 8 pp. Abstracted and indexed from the unexamined application.

CODEN: POXXA7

DT Patent

LA Polish

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	PL 157499	B1	19920630	PL 1988-271272	19880316
PRAI	PL 1988-271272		19880316		

AB A process is provided for preparation of mixts. of aliphatic C1-4 alcoh., with MeOH

and isobutanol predominating, from a mixture of CO, H<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> (synthesis gas) by contact with a catalyst Cu<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>Al<sub>v</sub> (x, y, z, v = mol fraction; x = 0.377-0.566, y = 0.243-0.446, z = 0.204-0.422, v = 0.010-0.169; A = alkali metal, preferably K) prepared from the corresponding metal oxides: 30-45 weight% CuO, 12-55 weight% ZrO<sub>2</sub>, 14.5-25

weight%

MnO and 0.5-8.0 weight% alkali metal oxide. The catalyst is reduced directly by synthesis gas at pressures up to 5 MPa at 160-280°, whereas the process to prepare aliphatic alcoh. is carried out at 250-400° under 10-30 MPa pressure and 5000-20000 h<sup>-1</sup> syn gas loading.

BEST AVAILABLE COPY

受信時刻 10月26日 6時11分

RZECZPOSPOLITA  
POLSKAUrząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑩ PL ⑪ 157499

⑬ B1

⑮ Numer ogłoszenia: 271272

⑮ IntCl<sup>6</sup>:  
C07C 29/154  
C07C 31/02

⑯ Data ogłoszenia: 16.03.1988

⑥4

Sposób wytwarzania mieszaniny niższych alkoholi alifatycznych z gazu syntezowego

④3

Zgłoszenia ogłoszono:  
18.09.1989 BUP 19/89

④5

O udzieleniu patentu ogłoszono:  
30.06.1992 WUP 06/92

⑦3

Uprawniony z patentu:  
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej  
"Błachownia", Kędzierzyn-Koźle, PL

⑦2

Twórcy wynalazku:  
Włodzimierz Kotowski, Kędzierzyn-Koźle, PL  
Ryszard Górski, Katowice, PL  
Jacek Klimiec, Kędzierzyn-Koźle, PL

⑤7

1. Sposób wytwarzania mieszaniny niższych alkoholi alifatycznej z gazu syntezowego, w obecności katalizatora zawierającego miedź, mangan i metal alkaliczny, znamienny tym, że tlenek węgla, wodór i dwutlenek węgla, będące składnikami gazu syntezowego kontaktuje się z katalizatorem o składzie  $Cu_xZr_yMn_zA_v$ , gdzie A oznacza metal alkaliczny, x, y, z, v oznaczają udziały molowe poszczególnych metali, przy czym  $x = 0,377-0,566$ ,  $y = 0,243-0,446$ ,  $z = 0,204-0,422$ ,  $v = 0,010-0,169$ , co w przeliczeniu na tlenki metali wynosi odpowiednio 40% wagowych, 30-45 CuO, 32-55 ZrO<sub>2</sub>, 14,5-25 MnO i 0,5-8,0 tlenku metalu alkalicznego, przy czym użyty w procesie katalizator poddaje się uprzednio redukcji gazem syntezowym pod ciśnieniem do 5 MPa, w temperaturze 160-280°C, a proces wytwarzania alkoholi alifatycznych prowadzi się w temperaturze 250-400°C i pod ciśnieniem 10-30 MPa i przy obciążeniu objętościowym gazem syntezowym katalizatora wynoszącym 5000-20000 godz.<sup>-1</sup>.

PL 157499 B1

**SPÓSOB WYTWARZANIA MIESZANINY NIŻSZYCH ALKOHOLI  
ALIFATYCZNYCH Z GAZU SYNTETZOWEGO**

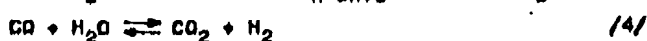
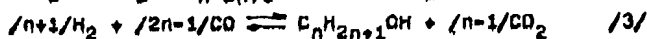
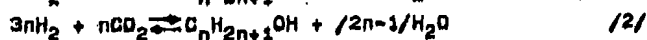
**Z a s t r z e ż e n i e   p a t e n t o w e**

1. Sposób wytwarzania mieszaniny niższych alkoholi alifatycznych z gazu syntezowego, w obecności katalizatora zawierającego miedź, mangan i metal alkaliczny, z n a m i a n n y   t y m, że tlenek węgla, wodór i dwutlenek węgla, będące składnikami gazu syntezowego, kontaktuje się z katalizatorem o składzie  $Cu_x Zr_y Mn_z A_v$ , gdzie A oznacza metal alkaliczny x, y, z, v, oznaczają udziały molowe poszczególnych metali, przy czym  $x = 0,377 - 0,586$ ,  $y = 0,243 - 0,446$ ,  $z = 0,204 - 0,422$ ,  $v = 0,010 - 0,169$ , co w przeliczeniu na tlenki metali wynosi odpowiednio 40% wagowych, 30-45 CuO, 32-55 ZrO<sub>2</sub>, 14,5 - 25 MnO i 0,5-8,0 tlenku metalu alkalicznego, przy czym użyty w procesie katalizator poddaje się uprzednio redukcji gazem syntezowym pod ciśnieniem do 5 MPa, w temperaturze 160 - 280°C, a proces wytwarzania alkoholi alifatycznych prowadzi się w temperaturze 250 - 400°C i pod ciśnieniem 10-30 MPa i przy obciążeniu objętościowym gazem syntezowym katalizatora wynoszącym 5000 - 20000 godz<sup>-1</sup>.

2. Sposób według zastrz.1, z n a m i a n n y   t y m, że stosuje się katalizator zawierający potas jako metal alkaliczny.

\*\*\*

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mieszaniny alkoholi, zawierających jeden do czterech atomów węgla w cząsteczce z przewagą etanolu i izobutanolu z gazu syntezowego, zawierającego tlenek węgla, wodór i dwutlenek węgla, w obecności katalizatora miedziowo-cyrkonowo-manganowego z dodatkiem metalu alkalicznego. Reakcja przebiega według następujących równań:



Proces wytwarzania mieszaniny alkoholi z gazu syntezowego znany jest od wielu lat. W latach 1920 - 1940 w Niemczech opatentowano sposoby otrzymywania alkoholi, głównie z zastosowaniem alkalizowanych katalizatorów żelazowych - niemieckie opisy patentowe nr nr 411 218 i 510 302. W obecności tego typu katalizatorów uzyskiwano mieszaninę zawierającą obok alkoholi, zawierających od jednego do dziewięciu atomów węgla inne związki tlenowe, wodę i węglowodory, co stwarzało szereg trudności technicznych związanych z ich rozdzieleniem. Stosowano również alkalizowane katalizatory chromowo-cynkowe jak to opisano w opisie patentowym niemieckich nr nr 644 665, 665 308 i brytyjskim nr 323 240, otrzymując mieszaninę alkoholi zawierających od jednego do sześciu atomów węgla w cząsteczce pod ciśnieniem 29 MPa w temperaturze 400°C. W niemieckich opisie patentowych nr 528 557 i 625 757 przedstawiono proces wytwarzania alkoholi alifatycznych, gdzie zastosowano alkalizowane katalizatory miedziowo-wolframowe.

W polskim opisie patentowym nr 107 648 podano, że przy ciśnieniu 2,0 - 25,0 MPa w temperaturze 150 - 400°C i zastosowaniu katalizatora zawierającego miedź, kobalt i metal, którym może być Cr, Fe, V lub Mn oraz w obecności metalu alkalicznego, korzystnie litu, sodu, potasu, otrzymuje się z wydajnością powyżej 100 kg etanolu z 1 m<sup>3</sup> katalizatora w ciągu godziny. Zgodnie z polskim opisem patentowym nr 130 235 mieszaninę alkoholi od etanolu do

157 490

3

heksanolu otrzymywano w temperaturze 160 - 240°C pod ciśnieniem 5 - 16 MPa, stosując katalizator zawierający miedź, cynk, glin, mangan i metal alkaliczny. Natomiast zgodnie z polskimi opisami patentowymi nr nr 135 730 i 145 849 w procesie wytwarzania alkoholi, zawierających od pięciu atomów węgla w cząsteczce, stosowano katalizatory alkalizowane Cu-Zn-Zn<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> z dodatkami Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Z 1 m<sup>3</sup> katalizatora otrzymywano do 200 kg mieszaniny such alkoholi.

Istota wynalazku polega na tym, że tlenek węgla, dwutlenek węgla i wodor, wchodzący w skład gazu syntezowego, kontaktuje się w temperaturze 260 - 400°C i pod ciśnieniem 10 - 30 MPa z katalizatorem o następującym składzie: Cu<sub>x</sub> Zr<sub>y</sub> Mn<sub>z</sub>A<sub>v</sub>, gdzie A - metal alkaliczny, x, y, z, v - udziały molowe metali; x = 0,377 - 0,665, y = 0,243 - 0,446, z = 0,204 - 0,422, v = 0,010 - 0,169.

W przeliczeniu na tlenki metali wchodzących w skład katalizatora udziały wagowe przedstawiają się następująco: 30 - 45% wagowych CuO, 32 - 55% wagowych ZrO<sub>2</sub>, 14,5 - 25% wagowych MnO i 0,5 - 8% wagowych tlenku metalu alkalicznego, korzystnie K<sub>2</sub>O. Katalizator poddaje się uprzednio redukcji gazem syntezowym pod ciśnieniem do 5 MPa w temperaturze 160-280°C.

Zastosowanie sposobu według wynalazku pozwala na otrzymanie mieszaniny alkoholi alifatycznych o zawartości jednego do czterech atomów węgla w cząsteczce, z wysoką selektywnością. Mieszanina polysyntezowa zawiera tylko kilka procent wody. Reakcja przebiega według równań 1 - 4, przy czym wytworzona w reakcji woda powoduje przereagowanie CO do CO<sub>2</sub>, zgodnie z reakcją 4. Pozwala to na zwiększenie ilości otrzymywanych alkoholi alifatycznych z jednostki katalizatora rzędu 500 - 1480 kg z 1 m<sup>3</sup> katalizatora w ciągu godziny. Natomiast w gazie wylotowym praktycznie nie stwierdza się obecności węglowodorów.

**P r z y k ł a d I.** Katalizator A. Do reaktora ciśnieniowego o średnicy wewnętrznej 16 mm, zaopatrzonego w zewnętrzny elektryczny blok grzewczy, załadowano 100 cm<sup>3</sup> katalizatora o składzie 30% wagowych CuO, 32% wagowych ZrO<sub>2</sub>, 30% wagowych MnO i 8% K<sub>2</sub>O, co odpowiada udziałom molowym poszczególnych metali wchodzących w skład katalizatora: Cu<sub>0,377</sub>, Zr<sub>0,280</sub>, Mn<sub>0,422</sub>, K<sub>0,169</sub>. Następnie reaktor przedmuchano azotem i rozpoczęto redukcję katalizatora gazem syntezowym o składzie: 5,0% objętościowych CO<sub>2</sub>, 22,0% objętościowych CO, 69,5% objętościowych H<sub>2</sub>, 1,0% objętościowych CH<sub>4</sub> i 2,5% objętościowych N<sub>2</sub>, sposobem podanym poniżej. W ciągu 12 godzin przy przepływie gazu syntezowego 500 NI/godz. przy ciśnieniu 1,0 MPa podwyższono temperaturę do 180°C z szybkością 15-20°/godzinę, a następnie do 280°C z szybkością 10°/godzinę. Po osiągnięciu temperatury 280°C podwyższono ciśnienie do 5,0 MPa z szybkością 0,5 MPa/godzinę. Redukcję katalizatora prowadzono w osiągniętych parametrach przez 10 godzin. Syntezę alkoholi alifatycznych o cząsteczce zawierającej jeden do czterech atomów węgla z tlenku węgla, wodoru i dwutlenku węgla prowadzono w następujący sposób. Do reaktora w sposób ciągły wprowadzono gaz syntezowy zawierający H<sub>2</sub> i CO o stosunku molowym 1:1 oraz 0,5% objętościowych CO<sub>2</sub> i 20% objętościowych azotu. W reaktorze utrzymywano założoną temperaturę, ciśnienie procesu oraz obciążenie objętościowe gazem katalizatora. Gaz po reakcji kierowano do chłodnicy wodnej, następnie do separatora, gdzie oddzielano produkty ciekłe i gazowe. Produkty ciekłe poddano analizie chromatograficznej. Wydajność poszczególnych alkoholi alifatycznych i wody uzyskanych z 1 m<sup>3</sup> katalizatora w ciągu godziny syntezy przedstawiono w tabeli 1.

**P r z y k ł a d II.** Katalizator B. Do reaktora analogicznego, jak w przykładzie I załadowano 100 cm<sup>3</sup> katalizatora, składającego się z 30% wagowych CuO, 55% wagowych ZrO<sub>2</sub>, 14,5% wagowych MnO i 0,5% wagowych K<sub>2</sub>O, co odpowiada udziałowi molowemu metali Cu<sub>0,377</sub>, Zr<sub>0,446</sub>, Mn<sub>0,204</sub>, K<sub>0,010</sub>. Następnie katalizator zredukowano analogicznie jak w przykładzie I, a następnie prowadzono proces katalizacyjnej syntezy alkoholi według sposobu podanego w przykładzie I, stosując gaz syntezowy zawierający CO i H<sub>2</sub> w stosunku molowym CO/H<sub>2</sub> = 1/1 oraz 5% objętościowych CO<sub>2</sub> i 10% objętościowych azotu. Parametry procesu oraz wydajności poszczególnych alkoholi alifatycznych i wody podano w tabeli 1.

**P r z y k ł a d III.** Katalizator C. Do reaktora analogicznego jak w przykładzie I załadowano 100 cm<sup>3</sup> katalizatora, zawierającego 45% wagowych CuO, 30% wagowych ZrO<sub>2</sub>, 22%

157 400

wagowych  $\text{MnO}$  i 3% wagowych  $\text{K}_2\text{O}$ , co odpowiada udziałowi molowemu poszczególnych metali  $\text{CuO}, 868; \text{ZrO}, 243; \text{MnO}, 310; \text{K}_2\text{O}, 054$ . Następnie katalizator zredukowano analogicznie jak w przykładzie I, a następnie prowadzono proces syntezy alkoholi, stosując gaz syntezowy zawierający  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$  w stosunku molowym 1:1 oraz 5% objętościowych  $\text{CO}_2$  i 15% objętościowych azotu. Parametry procesu oraz wydajność poszczególnych alkoholi podano w tabeli 1.

**P r z y k ł a d IV.** Katalizator D. Do reaktora analogicznego jak w przykładzie I załadowano  $100 \text{ cm}^3$  katalizatora zawierającego 30% wagowych  $\text{CuO}$ , 40% wagowych  $\text{ZrO}_2$ , 25% wagowych  $\text{MnO}$  i 5% wagowych  $\text{K}_2\text{O}$ , co odpowiada udziałowi molowemu poszczególnych metali  $\text{CuO}, 377; \text{ZrO}, 328; \text{MnO}, 382; \text{K}_2\text{O}, 108$ . Następnie katalizator zredukowano analogicznie jak w przykładzie I i prowadzono proces syntezy alkoholi, stosując gaz syntezowy zawierający  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$  w stosunku molowym 1:1 oraz 10% objętościowych  $\text{CO}_2$  i 10% objętościowych azotu. Parametry procesu oraz uzyskana wydajność podano w tabeli 1.

T a b e l a 1

Parametry syntezy alkoholi zawierających 1:4 atomów węgla w cząsteczce z gazu syntezowego.

Katali- zator	Ciśnie- nie MPa	tempe- ratura °C	obciążenie objętościo- we $\text{Nm}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$	Wydajności poszczególnych alkoholi w $\text{kg z m}^3$ katalizatora na godzinę					
				metanol	etanol	n-propa- nal	izobu- tanol	woda	Alkoholi $\text{C}_1 - \text{C}_4$
A	10	250	8000	300	50	30	120	180	500
	25	320	15000	550	95	80	360	90	1025
B	25	350	10000	480	90	70	280	80	930
	15	320	15000	400	80	50	140	160	850
C	22	350	20000	780	120	100	450	60	1480
	30	400	20000	600	100	80	200	100	960
D	22	380	18000	650	100	85	300	180	1135
	30	300	20000	480	80	80	150	90	810

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**